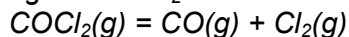


FSAB1302 : Chimie

Solutions de l'examen du 16 janvier 2008

1. Exercice équilibre chimique

On considère la réaction de décomposition en phase gazeuse de la molécule de phosgène COCl_2 :



1. Si l'on place initialement 1 mole de $\text{COCl}_2(\text{g})$ dans un réacteur à 400°C sous une pression $p = 2,00$ bar, on mesure que l'avancement de la réaction atteint à l'équilibre $\xi = 0,174$ mole.
 - a. Calculez la constante d'équilibre K_p de cette réaction à 400°C en supposant que tous les gaz se comportent comme des gaz parfaits. La constante d'équilibre K_p dépend-elle de la pression régnant dans le réacteur (justifiez votre réponse) ?
 - b. Quelle pression p aurait-il fallu dans le réacteur pour que l'avancement à l'équilibre de la réaction à 400°C atteigne seulement $\xi = 0,150$? Justifiez qualitativement la dépendance de ξ par rapport à p .
2. Si l'on place initialement, dans ce même réacteur à 400°C sous une pression $p = 2,00$ bar 10,0 moles de $\text{COCl}_2(\text{g})$ et 10,0 moles de $\text{Cl}_2(\text{g})$, calculez les nombres de moles des différents gaz présents dans le réacteur à l'équilibre
3. Sachant que $\Delta_r S_{298}^\circ = 137 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, calculez à quelle température $K_p = 2,00 \times 10^{-6}$. Précisez à quelles hypothèses vous devez recourir pour que ce calcul soit possible. Montrez que les variations d'entropie et d'enthalpie de réaction ont le signe convenable et que l'évolution de la constante d'équilibre avec la température va dans le bon sens.

Solution

1.a. Si on a initialement une mole de COCl_2 dans l'enceinte et si ξ est l'avancement de la réaction à l'équilibre (= nombre de moles de COCl_2 décomposé), les quantités de gaz présents à l'équilibre sont

nombre de moles	COCl_2	CO	Cl_2	Total gaz
avant réaction	1	0	0	1
en cours de réaction	$1 - \xi$	ξ	ξ	$1 + \xi$

On a donc, si tous les gaz sont des gaz parfaits

$$K_p = \frac{p_{\text{CO}} p_{\text{Cl}_2}}{p_{\text{COCl}_2} p^\circ} = \frac{\xi^2}{(1-\xi)(1+\xi)} \frac{p}{p^\circ} = \frac{\xi^2}{1-\xi^2} \frac{p}{p^\circ} = 0,0624$$

La constante d'équilibre d'une réaction entre gaz parfaits ne dépend pas de la pression

1.b

Il suffit d'utiliser la relation

$$K_p = \frac{p_{\text{CO}} p_{\text{Cl}_2}}{p_{\text{COCl}_2} p^\circ} = \frac{\xi^2}{1-\xi^2} \frac{p}{p^\circ} = 0,0624$$

avec $\xi = 0,150$ pour trouver $p = 2,71$ bar.

Selon le principe de Le Châtelier, puisqu'il s'agit d'une réaction où le volume des produits est plus grand que le volume des réactifs, une augmentation de pression déplace l'équilibre vers les réactifs, c'est à dire entraîne une diminution de l'avancement ξ .

2. Les quantités de gaz présents à l'équilibre sont dans ce cas

nombre de moles	COCl_2	CO	Cl_2	Total gaz
-----------------	-----------------	----	---------------	-----------

avant réaction en cours de réaction	10 10 - ξ	0 ξ	10 10 + ξ	20 20 + ξ
---	------------------	------------	------------------	------------------

La relation à résoudre devient dans ce cas

$$K_p = \frac{p_{\text{CO}} p_{\text{Cl}_2}}{p_{\text{COCl}_2} p^\circ} = \frac{\xi(10 + \xi)}{(10 - \xi)(20 + \xi)} \frac{p}{p^\circ} = \frac{\xi(10 + \xi)}{(10 - \xi)(20 + \xi)} 2 = 0,0624$$

La solution est $\xi = 0,573$ mole.

3. L'entropie de réaction est positive ce qui est normal puisqu'il y a plus de gaz dans les produits que dans les réactifs.

Si on admet l'approximation $\Delta_r C_p^\circ = 0$, on a, à 673 K

$$\Delta_r G_{673}^\circ = -RT \ln(0,0624) = \Delta_r H_{293}^\circ - T \Delta_r S_{293}^\circ \text{ J mol}^{-1} = 1,552 \cdot 10^4 \text{ J mol}^{-1}$$

d'où l'on trouve

$$\Delta_r H_{273}^\circ = 1,077 \cdot 10^5 \text{ J mol}^{-1}$$

La réaction est endothermique ce qui est normal puisqu'il faut rompre une liaison au sein de la molécule de COCl_2

On peut ensuite soit réutiliser l'équation

$$\Delta_r G_T^\circ = -RT \ln(2 \cdot 10^{-6}) = \Delta_r H_{293}^\circ - T \Delta_r S_{293}^\circ \text{ J mol}^{-1} = 1,552 \cdot 10^4 \text{ J mol}^{-1}$$

ou utiliser l'équation de van't Hoff

$$\ln \frac{K_{pT}}{K_{p673}} = -\frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{673} \right) = \ln \frac{2 \cdot 10^{-6}}{0,0624} = -\frac{1,125 \cdot 10^5}{8,3145} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{673} \right)$$

On trouve

$$T = 438\text{K}, = 165^\circ\text{C}$$

La constante d'équilibre augmente lorsque la température augmente étant donné qu'il s'agit d'une réaction endothermique.

2. Question précipitation et électrochimie

On considère une solution à $\text{pH} = 2,5$ maintenue à 25°C et contenant 3g/l de Ag^+ et 1g/l de Al^{3+} . On étudie deux manières possibles d'extraire sélectivement ces deux ions de la solution.

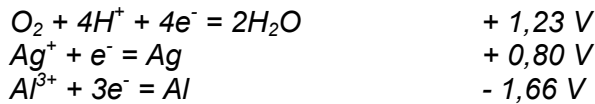
1. La première méthode consiste à ajouter de la chaux à la solution. Ecrivez les réactions possibles entre les différents constituants de la solution durant l'addition de chaux. Déterminez dans quel domaine de pH il faut opérer pour précipiter aussi complètement que possible l'un des ions (lequel ?) sans précipiter l'autre.
2. La seconde méthode consiste à effectuer une électrolyse en plaçant deux électrodes dans la solution. Déterminez quelle tension il faut appliquer entre les électrodes de manière à induire le dépôt d'un seul des deux métaux sur l'une des électrodes. Précisez la nature de la réaction qui se déroule à chaque électrode.

Données utiles :

Masses molaires : $M_{\text{mAg}} = 107,9 \text{ g.mol}^{-1}$; $M_{\text{mAl}} = 27,0 \text{ g.mol}^{-1}$

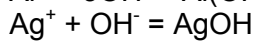
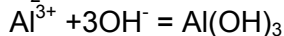
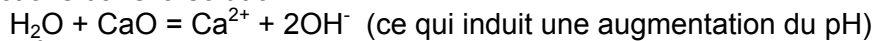
Produits de solubilité à 25°C des hydroxydes : $K_{\text{sAgOH}} = 1,5 \times 10^{-8} \text{ M}^2$; $K_{\text{sAl(OH)}_3} = 1,0 \times 10^{-33} \text{ M}^4$

Potentiels standard d'électrodes :



Solution

1. Réactions dans la solution



Concentrations initiales

$$[\text{Ag}^+] = \frac{3}{107,9} \text{ mol.l}^{-1} = 2,78 \times 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$[\text{Al}^{3+}] = \frac{1}{27,0} \text{ mol.l}^{-1} = 3,70 \times 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$$

pH limite pour solubilité

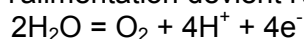
$$\text{AgOH} \quad [\text{OH}^-] \leq \frac{K_{\text{sAgOH}}}{[\text{Ag}^+]} = \frac{1,5 \times 10^{-8}}{2,78 \times 10^{-2}} \text{ M} = 5,40 \times 10^{-7} \quad \text{pOH} \geq 6,27, \text{ donc } \text{pH} \leq 7,73$$

$$\text{Al(OH)}_3 \quad [\text{OH}^-] \leq \left(\frac{K_{\text{sAl(OH)}_3}}{[\text{Al}^{3+}]} \right)^{1/3} = \left(\frac{1,0 \times 10^{-33}}{3,70 \times 10^{-2}} \right)^{1/3} \text{ M} = 3,00 \times 10^{-11} \text{ M}$$

c'est à dire $\text{pOH} \geq 10,5$ ou $\text{pH} \leq 3,48$

On commencera donc à précipiter Al(OH)_3 dès que le pH sera remonté au dessus de 3,48. Pour éviter la précipitation de AgOH , il faut que le pH reste inférieur à 7,73.

2. On pourra induire un dépôt du métal à la cathode en appliquant à l'aide d'une alimentation électrique une différence de potentiel supérieure à la force électromotrice découlant de la différence de potentiel standard entre les deux électrodes. L'électrode reliée à la borne positive de l'alimentation devient l'anode, où se passe la réaction d'oxydation



qui s'accompagne donc d'un dégagement d'oxygène (O_2 gazeux). Dans cette réaction, l'ion O^{2-} dans la molécule d' H_2O est l'espèce réduite, et la molécule gazeuse O_2 est l'espèce

oxydée. Comme au labo, l'anode pourrait être en plomb (une couche protectrice se forme qui protège le plomb de l'oxydation par l'oxygène produit : c'est donc uniquement l'oxygène de l'eau qui s'oxyde à l'anode).

L'électrode reliée à la borne négative de l'alimentation devient la cathode où se passe la réaction de réduction des ions métalliques présents dans la solution. Le calcul de la différence de potentiel à appliquer entre la cathode (borne négative) et l'anode (borne positive) s'effectue comme suit. A courant nul dans la cellule, on a

$$E = E^\circ - \frac{RT}{zF} \ln Q_a$$

$$\text{avec } Q_a = \frac{(a^v)_{\text{Red,dr}} (a^v)_{\text{Ox,g}}}{(a^v)_{\text{Ox,dr}} (a^v)_{\text{Red,g}}}$$

Supposons que l'anode (où se dégage l'oxygène) est à droite et la cathode (où se dépose le métal réduit) est à gauche. Trois espèces présentent une activité égale à 1 : H₂O (= pratiquement de l'eau pure), qui est l'espèce réduite à droite (Red,dr) ; O₂ (= gaz parfait à la pression standard de 1 bar) qui est l'espèce oxydée à droite (Ox,dr); l'argent métallique (= solide pur), qui est l'espèce réduite à gauche ((Red,g). Seule l'activité (= concentration en solution) de l'ion Ag⁺ (espèce oxydée à gauche : Ox,g) apparaît donc dans l'expression de Q_a. Dans le cas d'un dépôt d'argent, on a donc

$$Q_{aAg} = [Ag^+]$$

E est la différence entre les potentiels standard d'électrode de l'électrode placée à droite et celui de l'électrode placée à gauche.

$$E_{0Ag} = (1,23 - 0,80) \text{ V} = 0,43 \text{ V}$$

$$E_{Ag} = E^\circ_{Ag} - \frac{RT}{zF} \ln [Ag^+] = \left(0,43 - \frac{25,7 \times 10^{-3}}{1} \ln(2,78 \times 10^{-2}) \right) \text{ V} = 0,52 \text{ V}$$

Le signe est positif, ce qui correspond bien au fait qu'il faut placer la borne positive sur l'anode que nous avons supposée à droite. On voit que la différence de potentiel minimale à appliquer par la source de tension pour provoquer la précipitation de l'Ag est égale à 0,52 V et qu'elle augmentera progressivement à mesure que la concentration en Ag de la solution diminuera.

Pour le dépôt d'Al :

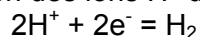
$$Q_{aAl} = [Al^{3+}]$$

$$E_{0Al} = (1,23 + 1,66) \text{ V} = 2,89 \text{ V}$$

$$E_{Al} = E^\circ_{Al} - \frac{RT}{zF} \ln [Al^{3+}] = \left(2,89 - \frac{25,7 \times 10^{-3}}{3} \ln(3,7 \times 10^{-2}) \right) \text{ V} = 2,92 \text{ V}$$

Pour précipiter sélectivement l'Ag sans précipiter l'Al, il faudrait donc en principe appliquer une différence de potentiel comprise entre 0,52 V et 2,92 V.

En réalité, on n'arrivera jamais à induire la réduction des ions Al³⁺ à la cathode. En effet, si la différence de potentiel devient supérieure à 1,23 eV, on assistera à la cathode à la réaction de réduction des ions H⁺ de la solution :



(pour laquelle E₀ = 0 puisqu'il s'agit de l'électrode de référence). On assistera à ce moment à une simple hydrolyse de l'eau avec production d'hydrogène à la cathode et production d'oxygène à l'anode. On ne pourra jamais atteindre la valeur de 2,92 V nécessaire au dépôt d'Al métallique car toute l'eau aura disparu (pour être convertie en H₂ et O₂) avant que cette valeur puisse être atteinte.

3. Question cinétique chimique n°1

Pour les réactions équilibrées (élémentaires), les énergies d'activation et l'enthalpie de réaction sont liées entre elles.

- a) Etablissez cette relation.

voir transparents 65 à 67

- b) En utilisant ce résultat, montrez comment on peut comprendre le principe de Lechâtelier en termes de cinétique. Pour rappel, le principe de Lechâtelier dit qu'une augmentation de température déplace vers les produits l'équilibre d'une réaction endothermique et inversement pour une réaction exothermique.

$K = k_{\rightarrow} / k_{\leftarrow}$, donc K augmente avec la température pour une réaction exothermique puisque $E_{a_{\leftarrow}} > E_{a_{\rightarrow}}$

3. Question cinétique chimique n°2

On ne sait pas si une réaction $A \rightarrow B$ est d'ordre 1 ou d'ordre 2 et on cherche à déterminer l'ordre en faisant des expériences dans lesquelles on détermine le temps nécessaire pour convertir 10% de A en B. Combien d'expériences doit-on faire et lesquelles ?

Solution

Appelons $t_{0,1}$ le temps nécessaire pour atteindre 10% de conversion.

Pour l'ordre 1 : $0,9 = \exp(-k \cdot t_{0,1})$, donc $t_{0,1} = -\ln(0,9)/k$, indépendant de $[A]_0$

Pour l'ordre 2 : $0,1/0,9 = [A]_0 k \cdot t_{0,1}$, donc $t_{0,1} = 0,1/(0,9[A]_0 k)$, dépendant de $[A]_0$

Il suffit donc de faire deux expériences à des concentrations initiales différentes et la même température pour voir s'il dépend de la concentration initiale.

3. Question cinétique chimique n°3

Soit deux réactions monomoléculaires consécutives (irréversibles).



Au temps 0, seul A est présent.

a) On peut dire à priori que l'évolution dans le temps des fractions $[A]/[A]_0$, $[B]/[A]_0$ et $[C]/[A]_0$ à une température donnée est indépendante de $[A]_0$. Expliquez pourquoi.

Suggestion : écrivez les équations cinétiques pour A, B, C et faites apparaître les fractions.

Solution

Réactions monomoléculaires, donc d'ordre 1.

Les équations cinétiques :

$$\text{pour A : } -d[A]/dt = k_1[A]$$

$$\text{pour B : } d[B]/dt = k_1[A] - k_2[B]$$

$$\text{pour C : } d[C]/dt = k_2[B]$$

On divise par $[A]_0$ pour passer aux fractions (qu'on note X_A , X_B , X_C)

$$-dX_A/dt = k_1 X_A$$

$$dX_B/dt = k_1 X_A - k_2 X_B$$

$$dX_C/dt = k_2 X_B$$

On voit que les équations en X sont indépendantes de $[A]_0$. (Ce ne serait pas le cas pour des réactions d'ordre 2 ou tout autre ordre).

b) On sait que le temps de demi-réaction de la réaction $A \rightarrow B$ à 100°C est de 1 seconde et celui de la réaction $B \rightarrow C$ est de 100 secondes à la même température. En utilisant cette information, donnez une expression approchée de l'évolution de la concentration en C à 100°C (en incluant la valeur et les unités de la constante de vitesse).

Solution

Il y a un facteur 100 entre les temps de demi-réaction des deux réactions (qui est l'inverse du rapport des constantes de vitesses : $t_{1/2} = \ln(2)/k$). La première réaction peut donc être considérée comme instantanée à 100°C et c'est la seconde qui est déterminante de vitesse. Donc, on a approximativement : $[C] = [A]_0 \exp(-k_2 t)$ avec $k_2 = \ln(2) \text{ s}^{-1}$.

c) L'énergie d'activation de la première réaction est de 10 kJ/mol et celle de la seconde est de 100 kJ/mol. Si on élève la température à 300°C , que deviennent les temps de demi réaction des deux réactions ? Donnez également une expression approchée de l'évolution de la concentration en C à cette température.

Solution

Par Arrhénius, k_1 est multiplié par 3,03 entre 100 et 300°C tandis que k_2 est multiplié par 66100. Le rapport des constantes s'est donc inversé: $k_2/k_1 = 661$ à 300°C . C'est donc la première réaction qui est déterminante de vitesse à cette température tandis que la seconde peut être considérée comme instantanée. Donc $[C] = [A]_0 \exp(-k_1 t)$ avec $k_1 = \ln(2) \cdot 303 = 210 \text{ s}^{-1}$. De même $t_{1/2} = 1/303 \text{ s}$.